

2831

0400

0280

PATENT APPLICATION

0460

02/22

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Masashi SATO et al.

Application No.: 09/770,196

Filed: January 29, 2001

Docket No.: 106872

For: OLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION, METHOD OF MAKING IT AND ELECTRICAL WIRE COVERED WITH IT



#2

07

7/23/01

RECEIVED

MAY - 4 2001

TC 2800 MAIL ROOM

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-011790, filed January 20, 2000

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

 x is filed herewith.
 was filed on in Parent Application No. filed .
 will be filed at a later date.

RECEIVED

JUN 27 2001

TECHNOLOGY CENTER 1700

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/cln

Date: February 15, 2001

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 1月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-011790

出 願 人
Applicant(s): 住友電装株式会社

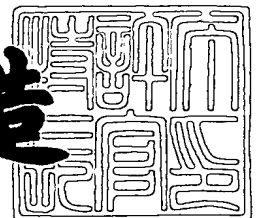
RECEIVED
MAY - 4 2001
TJC 2800 MAIL ROOM

RECEIVED
JUN 27 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3067998

【書類名】 特許願

【整理番号】 169111

【提出日】 平成12年 1月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 3/44

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社
内

 【氏名】 佐藤 正史

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社
内

 【氏名】 長谷 達也

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社
内

 【氏名】 藤本 浩司

【特許出願人】

 【識別番号】 000183406

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号

 【氏名又は名称】 住友電装株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100062144

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

 【識別番号】 100083356

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816794

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系樹脂組成物および被覆電線

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) メルトフローレートが 5 以下のプロピレンポリマー 40～95 重量部、

(b) 0.1～10 重量%の酸無水物により変性されたポリオレフィン 1～20 重量部、

(c) 0.1～10 重量%の酸無水物により変性されたスチレン系エラストマー 5～60 重量部、

(ただし、ポリマー (a)、(b) および (c) の合計は 100 重量部)、並びに

(d) 金属水酸化物 30～200 重量部を含んでなるオレフィン系樹脂組成物

【請求項 2】 酸無水物変性ポリオレフィン (b) の割合は 5～20 重量部であり、酸無水物変性スチレン系エラストマー (c) の割合は 5～50 重量部であり、金属酸化物の割合は 50～150 重量部である請求項 1 に記載のオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 3】 酸無水物は、無水マレイン酸である請求項 1 または 2 に記載のオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 4】 金属水酸化物は、アミノシランカップリング剤により表面処理された水酸化マグネシウムである請求項 1 に記載のオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物により被覆された電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系樹脂組成物および被覆電線に関し、更に詳しくは、自動車用電線の被覆材料に要求される耐磨耗性、難燃性、引張特性、柔軟性などの特性を満足する、ハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物、およびそのようなハ

ロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物により被覆した電線に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車用電線の被覆材料として、これまで主としてポリ塩化ビニルが使用されてきた。それは、ポリ塩化ビニルが機械的強度、電線押出加工性、柔軟性、着色性、経済性の点で優れていたからである。

しかし、最近の地球環境対策を考慮して、自動車用電線の被覆を含め、自動車用部品の製造に、ポリ塩化ビニルに代えてハロゲンフリーの樹脂材料が使用されるようになっている。

【0003】

燃焼時にハロゲンガスのような有毒ガスを発生しないという利点を有する耐磨耗性樹脂組成物として、ポリオレフィンベースポリマーに、難燃剤として金属水酸化物を配合したハロゲンフリー樹脂組成物が知られている（特開平7-176219号公報、特開平7-78518号公報など）。

しかし、開示されている樹脂組成物が自己消火性を有する程度に難燃化するには、多量の金属水酸化物を添加する必要があるが、多量の金属水酸化物を添加すると、組成物の耐磨耗性や引張強度などの機械的強度が極端に低下するという問題が生じる。機械的強度の低下を避けるために、比較的硬度の高いポリプロピレンや高密度ポリエチレンの量を増すことが考えられるが、そうすると被覆電線の柔軟性が損なわれ、加工性も悪くなってしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自動車用電線の被覆材料に要求される耐磨耗性、難燃性、引張特性、柔軟性などの特性をバランスよく満足する、ハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、

(a) メルトフローレートが5以下のプロピレンポリマー40～95重量部、

(b) 0.1～10重量%の酸無水物により変性されたポリオレフィン1～20重量部、

(c) 0.1～10重量%の酸無水物により変性されたスチレン系エラストマー5～60重量部、

(ただし、ポリマー(a)、(b)および(c)の合計は100重量部)、並びに

(d) 金属水酸化物30～200重量部を含んでなるオレフィン系樹脂組成物を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物に含まれる各成分について説明する。

本発明の組成物に含まれるMFRが5以下のプロピレンポリマー(a)とは、プロピレンホモポリマー、プロピレンを主成分(50重量%超)とするプロピレン-エチレンブロックまたはランダムコポリマーであって、MFRが5以下のものを言う。

このようなMFRが5以下のプロピレンポリマーの例は、株式会社トクヤマから市販されているRB610A、RB410、RB110などである。

MFRが5以下のプロピレンポリマー(a)の割合が上記上限を越えると、組成物の柔軟性が損なわれ、加工が困難になり、一方、MFRが5以下のプロピレンポリマー(a)の割合が上記下限より少なくなると、組成物の耐磨耗性が低下する。

なお、MFRはJIS K 6758に従って測定した値である。

【0007】

酸無水物変性ポリオレフィン(b)は、0.1～10重量%のカルボン酸無水物(例えば、無水マレイン酸など)により変性されたポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体(EMA)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテン共重合体などであり、好ましくは無水マ

レイン酸変性ポリプロピレンである。さらに好ましくは、酸無水物変性ポリオレフィン（b）は50以上のショアD硬度を有する。

【0008】

ポリマー（a）、（b）および（c）の合計量（100重量部）中の酸無水物変性ポリオレフィン（b）の量は、通常1～20重量部、好ましくは5～20重量部である。

酸無水物変性ポリオレフィン（b）の割合が上記上限を越えると、柔軟性が損なわれ、加工性が悪くなる。一方、酸無水物変性ポリオレフィン（b）の割合が上記下限より少なくなると、磨耗特性が損なわれる。

【0009】

酸無水物変性スチレン系エラストマー（c）は、0.1～10重量%のカルボン酸無水物（例えば、無水マレイン酸など）により変性されたスチレン系エラストマーであり、スチレン系エラストマーとしては、スチレンとブタジエン、またはスチレンとエチレンとプロピレンをブロック共重合し、得られたブロック共重合体の2重結合を水素添加により飽和させたポリマーが好ましい。

【0010】

組成物中のポリマー（a）、（b）および（c）の合計量（100重量部）に含まれる酸無水物変性スチレン系エラストマー（c）の量は、通常5～60重量部、好ましくは5～50重量部である。

酸無水物変性スチレン系エラストマー（c）の割合が上記上限を越えると、磨耗特性が損なわれ、一方、酸無水物変性スチレン系エラストマー（c）の割合が上記下限より少なくなると、柔軟性が損なわれ、加工性が悪くなる。

【0011】

金属水酸化物（d）としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが例示できる。金属水酸化物の粒子は、通常カップリング剤、特にシランカップリング剤（例えば、アミノシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤など）、高級脂肪酸（例えば、ステアリン酸、オレイン酸など）等の表面処理剤により表面処理されているのが好ましい。中でも、アミノシランカップリング剤により表面処理された水酸化マグネシウムが特

に好ましい。

【0012】

組成物中のポリマー（a）、（b）および（c）の合計量（100重量部）に対する金属水酸化物の割合は、通常30～200重量部、好ましくは50～150重量部、より好ましくは50～90重量部である。

金属水酸化物の割合が大きすぎると、組成物の伸びが劣化し、耐磨耗性、柔軟性、加工性も損なわれる。一方、金属水酸化物の割合が小さすぎると、組成物の難燃性が悪くなる。

【0013】

本発明のオレフィン系樹脂組成物には、オレフィン系樹脂に通常配合される配合剤、例えば酸化防止剤、銅害防止剤、滑剤などを、上記特性を低下させない範囲の量で添加してもよい。

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、上記各成分を、通常の方法により混合、混練することにより調製することができる。

本発明の樹脂組成物により電線、特に自動車用電線を被覆する方法は、従来の方法と同様である。

【0014】

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、自動車用電線の被覆材料として用いた場合、該被覆材料に要求される耐磨耗性、難燃性、引張特性、柔軟性などの特性を満足する、優れたハロゲンフリー樹脂組成物である。

特に、アミノシランカップリング剤により表面処理した金属水酸化物を用いた場合、このカップリング剤は分子中に無機物質と反応する官能基と有機物質と反応する官能基とを有しているので、金属水酸化物と酸無水物とを強固に結合する。従って、樹脂組成物の柔軟性を損なわずに、機械的強度、特に耐磨耗性を顕著に向上することができる。

また、シランカップリング剤の親油性基側にアミノ基やエポキシ基が存在する場合、酸無水物により変性されたポリオレフィンおよびスチレン系エラストマーがそのような基と反応して、そのような基の親水性を抑えることができる。

【0015】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 6

表 1 ～ 2 に示す成分を、示された量で混合し、二軸押出機により 2 5 0 ℃ で混練した。

得られた組成物を、燃線導体 0. 5 sq (7 / 0. 3 2 軟銅線) の周囲に、被覆厚 0. 3 mm で押出成形した。押出成形には、直径がそれぞれ 1. 6 mm および 1. 0 mm のダイスおよびニップルを使用し、押出温度は、ダイス 2 4 0 ～ 2 6 0 ℃、シリンダ 2 3 0 ～ 2 5 0 ℃ とし、線速 1 0 0 m / 分で押出成形した。

【 0 0 1 6 】

なお、表中の略号の意味は以下の通りである。

プロピレン B P : プロピレンーエチレンブロックコポリマー (M F R 0. 5) (株式会社トクヤマ製 R B 6 1 0 A) 。

MAH-PP : 1 重量 % の無水マレイン酸により変性したポリプロピレン (日本ポリオレフィン株式会社製 E R 3 2 0 P) (ショア D 硬度 7 6) 。

SEBS : ポリブタジエンとのブロック共重合体の二重結合を水素添加により飽和させたストレン系エラストマー (旭化成株式会社製 タフテック H 1 0 4 1) 。

MAH-SEBS : 1 重量 % の無水マレイン酸により変性したポリブタジエンとのブロック共重合体の二重結合を水素添加により飽和させたストレン系エラストマー (三井デュポンケミカル株式会社製 H P R V R 1 0 3) 。

EVA : エチレンー酢酸ビニル共重合体 (三井デュポンケミカル株式会社製 E V 3 6 0 ; 酢酸ビニル含量 2 5 重量 %) 。

キスマ 5 N H : アミノシランカップリング剤により表面処理した水酸化マグネシウム (協和化学株式会社製) 。

老化防止剤としては、ヒンダードフェノール系老化防止剤 (商品名 「 トミノックス T T 」 (吉富製薬株式会社製)) を用いた。

【 0 0 1 7 】

実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 6 で得た被覆電線について、難燃性、引張強さ

／伸び、耐摩耗性を、J A S O（日本自動車技術会）D 6 1 1 に準拠して測定した。耐摩耗性はサンプル数 3 の平均であり、3 0 0 回以上を合格とする。

柔軟性は、電線折り曲げ時、手感触により評価した。

加工性は、電線端末皮剥時、ヒゲの形成の有無により評価した。

結果を表 1 ～ 2 に示す。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2
プロピレンBP	6 0	5 0
MAH-PP	1 0	1 0
MAH-SEBS	3 0	4 0
SEBS		
キスマ 5NH	9 0	9 0
老化防止剤	1	1
合 計	1 9 1	1 9 1
難燃性	良 好	良 好
引張強さ (MPa)	4 1 . 5	3 9 . 0
引張伸び (%)	5 0 3	5 4 0
耐摩耗性(回)	1 4 8 0	5 3 8
柔軟性	良 好	良 好
加工性	良 好	良 好

【 0 0 1 9 】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
プロピレンBP	5 0	4 0	4 0
MAH-PP		1 0	3 0
MAH-SEBS			
SEBS	5 0		3 0
キスマ5NH	9 0	1 2 0	9 0
老化防止剤	1	1	1
合 計	1 9 1	2 2 1	1 9 1
難燃性	良 好	良 好	良 好
引張強さ (MPa)	3 4 . 1	2 2 . 1	3 3 . 9
引張伸び (%)	6 8 0	4 3 7	1 0 7
耐磨耗性(回)	6 3	4 7 2 6	4 3 4 1
柔軟性	良 好	不 良	不 良
加工性	良 好	不 良	不 良

【 0 0 2 0 】

【表 3】

	比較例 4	比較例 5	比較例 6
プロピレンBP	5 0	3 0	8 5
MAH-PP		1 0	1 0
MAH-SEBS	5 0	6 0	5
SEBS			
キスマ5NH	9 0	9 0	9 0
老化防止剤	1	1	1
合 計	1 9 1	1 9 1	1 9 1
難燃性	良 好	良 好	良 好
引張強さ (MPa)	3 8 . 7	3 0 . 5	3 9 . 8
引張伸び (%)	6 5 0	5 1 0	5 2 5
耐摩耗性(回)	1 2 0	1 3 1	3 4 5 0
柔軟性	良 好	良 好	不 良
加工性	良 好	良 好	不 良

【0 0 2 1】

実施例 1 および比較例 5～6 の結果から分かるように、酸無水物変性スチレン系エラストマーの配合量が本発明の範囲から外れると、樹脂組成物の耐摩耗性と柔軟性とが両立しない。

実施例 2 および比較例 3 の結果から分かるように、酸無水物変性ポリオレフィンの添加量が多すぎると、樹脂組成物の耐摩耗性は向上するが、柔軟性が低下する。

【0 0 2 2】

実施例 3～4 および比較例 7～13

表 4～6 に示す成分を、示された量で混合し、250℃で混練した。

得られた組成物を、ISO 導体 0.5sq (7/圧縮導体；軟銅線) の周囲に、被覆厚 0.2mm で押出成形した。押出成形には、直径がそれぞれ 1.3mm および

0. 8 8 mmのダイスおよびニップルを使用し、押出温度は、ダイス 2 4 0 ~ 2 6 0 °C、シリンダ 2 3 0 ~ 2 5 0 °Cとし、線速 1 0 0 m / 分で押出成形した。

実施例 4 ~ 6 および比較例 7 ~ 1 3 で得た被覆電線について、実施例 1 ~ 3 と同様の方法で、難燃性、引張強さ / 伸び、耐磨耗性、柔軟性、および加工性を評価した。

結果を表 3 ~ 6 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 4】

	実施例 3	実施例 4
プロピレンBP	8 0	8 5
MAH-PP	1 0	1 0
MAH-SEBS	1 0	5
SEBS		
キスマ 5 NH	7 0	7 0
老化防止剤	1	1
合 計	1 7 1	1 7 1
難燃性	良 好	良 好
引張強さ (MPa)	4 0 . 3	4 1 . 3
引張伸び (%)	4 5 2	6 3 0
耐磨耗性(回)	9 2 2	1 3 5 1
柔軟性	良 好	良 好
加工性	良 好	良 好

【 0 0 2 4 】

【表 5】

	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
プロピレンBP	1 0 0	9 0	7 0	9 0
MAH-PP				1 0
MAH-SEBS				
SEBS		1 0	3 0	
キスマ5NH	7 0	7 0	7 0	7 0
老化防止剤	1	1	1	1
合 計	1 7 1	1 7 1	1 7 1	1 7 1
難燃性	良 好	良 好	良 好	良 好
引張強さ (MPa)	3 4 . 2	3 6 . 8	3 9 . 5	3 9 . 5
引張伸び (%)	6 8 3	7 1 0	5 3 5	5 3 5
耐磨耗性(回)	2 1 3 1	1 2 0	4 0	2 8 6 2
柔軟性	不 良	良 好	良 好	不 良
加工性	不 良	良 好	良 好	不 良

【 0 0 2 5 】

【表 6】

	比較例 11	比較例 12	比較例 13
プロピレンBP	7 0	6 0	4 0
MAH-PP		1 0	1 0
MAH-SEBS	3 0	3 0	5 0
SEBS			
キスマ5NH	7 0	7 0	7 0
老化防止剤	1	1	1
合 計	1 7 1	1 7 1	1 7 1
難燃性	良 好	良 好	良 好
引張強さ (MPa)	3 1 . 2	3 3 . 5	2 9 . 8
引張伸び (%)	6 5 0	4 8 0	5 0 0
耐磨耗性(回)	9 4	1 5 2	1 1 1
柔軟性	良 好	良 好	良 好
加工性	良 好	良 好	良 好

【 0 0 2 6 】

実施例 3～4 の結果と比較例 1 2～1 3 の結果を比較すると、酸無水物変性スチレン系エラストマーを使用しても、その配合量が多すぎると、樹脂組成物の耐磨耗性は向上しない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自動車用電線の被覆材料に要求される耐磨耗性、難燃性、引張特性、柔軟性などの特性をバランスよく満足する、ハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) メルトフローレートが5以下のプロピレンポリマー40～95重量部、(b) 0.1～10重量%の酸無水物により変性されたポリオレフィン1～20重量部、(c) 0.1～10重量%の酸無水物により変性されたスチレン系エラストマー5～60重量部(ただし、ポリマー(a)、(b)および(c)の合計は100重量部)、並びに(d)金属水酸化物30～200重量部を含んでなるオレフィン系樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183406]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 三重県四日市市西末広町1番14号

氏 名 住友電装株式会社